

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-206629

(43)Date of publication of application : 16.08.1990

(51)Int.Cl.

C08L	7/00
B60C	1/00
C08K	3/04
C08K	5/09
C08L	9/00

(21)Application number : 01-025755

(71)Applicant : YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE

(22)Date of filing : 06.02.1989

(72)Inventor : UCHIYAMA TOMOYUKI
KAIDO HIROYUKI
ISHIKAWA YASUHIRO**(54) RUBBER COMPOSITION FOR TIRE TREAD****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain the subject composition giving a tire having excellent dimensional accuracy owing to decreased die swell and improved extrusion moldability by compounding a specific raw rubber with carbon black having a specific nitrogen-adsorption surface area and an acrylic acid metal salt.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) 100 pts.wt. of raw rubber composed of a natural rubber and a synthetic diene rubber and containing ≥ 50 pts.wt. of the natural rubber with (B) 25-50 pts.wt., preferably 35-45 pts.wt. of carbon black having a nitrogen-adsorption surface area of $\leq 95\text{m}^2/\text{g}$ and (C) 0.5-5 pts.wt. of an acrylic acid metal salt (preferably aluminum acrylate or zinc acrylate). The diene rubber of the component A is e.g. polybutadiene rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-206629

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月16日

C 08 L 7/00
B 60 C 1/00
C 08 K 3/04
5/09
C 08 L 9/00

L B D
K C T
K D B

6770-4 J
7006-3 D
6770-4 J
6770-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 タイヤトレッド用ゴム組成物

⑯ 特 願 平1-25755

⑰ 出 願 平1(1989)2月6日

⑱ 発 明 者 内 山 智 幸 神奈川県平塚市真土2150

⑲ 発 明 者 海 藤 博 幸 神奈川県横浜市保土ヶ谷区釜台町48-1 ルネ上星川1-808

⑳ 発 明 者 石 川 泰 弘 神奈川県平塚市夕陽ヶ丘31-2

㉑ 出 願 人 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号

㉒ 代 理 人 弁理士 小川 信一 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

タイヤトレッド用ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 天然ゴムとジエン系合成ゴムとからなり、かつ天然ゴムを50重量%以上含有する原料ゴム100重量部に対し、窒素吸着表面積が95 ml/g以下のカーボンブラックを25~50重量部およびアクリル酸金属塩を0.5~5重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物。
- (2) 天然ゴムとジエン系合成ゴムとからなり、かつジエン系合成ゴムを50重量%以上含有する原料ゴム100重量部に対し、窒素吸着表面積が70 ml/g以上のカーボンブラックを50~200重量部およびアクリル酸金属塩を0.5~5重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、押出加工性を改良したタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。詳しくは、本発明は、エクストルーダーからダイを通して行われるタイヤトレッドの押出し時に生じる押出し方向への収縮(ダイスウェル)を小さくしてトレッド押出物の寸法安定性を向上させ、これにより製品タイヤの寸法精度を高めることができるタイヤトレッド用ゴム組成物に関する。

〔従来の技術〕
近年、道路の整備や車の高速化に伴って空気入りタイヤの寸法精度、すなわち均一性(ユニフォミティ)への要求は高まっている。これは、例えば、タイヤが真円からはずれたり、重量的に不均一な部分がタイヤにあったりすると、高速回転時にタイヤに振動が生じ、これにより車体が揺れたり、操縦安定性を損なったりするからである。

〔従来の技術〕

このタイヤのユニフォミティに及ぼす因子は数多くあるが、大きな寄与を与えていることがわかっているものにトレッド押出物の厚さと長さの均一性がある。タイヤ製造工程中の押出作

業において、トレッドは押出機（エクストルーダー）により所定の断面形状に押出され、冷却後、タイヤ寸法に合わせて切断される。しかるに押出機の口金（ダイ）より吐出した未加硫ゴム組成物は押出方向に収縮するダイスウエル現象を起こし、押出直後に急激に、その後一昼夜程度ゆっくり変形する。このため、当初、所定の断面形状と長さがあつたトレッド押出物は、放置時の温度や時間により不均一に変形し、成型工程、加硫工程を経て製品となつたタイヤのユニフォーム性に悪影響を与える。

したがって、このダイスウエルを小さくすることが断面形状と長さの安定したトレッド押出物を得る上で重要である。このダイスウエルは押出機やダイの形状、単位時間の押出ゴム量、押出温度以外にゴム質によつても変化することが知られており（日本ゴム協会 1975 年発行の「新ゴム技術入門」第288頁～第291頁参照）、一般に天然ゴムより合成ゴムが小さく、カーボン量は多い程小さくなる傾向にある。

特性をほとんど損なわないという知見に基づいてなされたもので、(a)天然ゴムとジエン系合成ゴムとからなり、かつ天然ゴムを50重量%以上含有する原料ゴム100重量部に対し、窒素吸着表面積が95 ml/g以下のカーボンブラックを25～50重量部およびアクリル酸金属塩を0.5～5重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物、および(b)天然ゴムとジエン系合成ゴムとからなり、かつジエン系合成ゴムを50重量%以上含有する原料ゴム100重量部に対し、窒素吸着表面積が70 ml/g以上のカーボンブラックを50～200重量部およびアクリル酸金属塩を0.5～5重量部配合してなるタイヤトレッド用ゴム組成物を要旨とする。

以下、この手段につき詳しく説明する。

(a) 原料ゴム。

天然ゴムとジエン系ゴムとからなり、かつ天然ゴムを50重量%含有するものである（以下、原料ゴムAという）。天然ゴム単独であってもよい。

ところで、ゴム組成物に添加して押出加工性を改良するための配合剤として、1986年7月号「ポリマーダイジェスト」の第39頁～第46頁および第68頁～第81頁に詳細に記載されているように、脂肪酸エステルもしくは脂肪酸金属塩を用いることが公知である。しかし、このような配合剤をタイヤトレッド用ゴム組成物のようにステアリン酸やプロセス油を予め含んでいるものに添加してもダイスウエルの改良効果は小さく、また、多量に添加した場合には得られる加硫物の引張強度や耐摩耗性の低下等が起こる欠点がある。

（発明が解決しようとする課題）

本発明は、ダイスウエルを小さくして押出加工性を改良したタイヤトレッド用ゴム組成物を提供することを目的とする。

（課題を解決するための手段）

本発明は、特定の原料ゴムとカーボンブラックとアクリル酸金属塩を配合したゴム組成物がダイスウエルを著しく小さくし、かつ加硫後の

また、天然ゴムとジエン系ゴムとからなり、かつジエン系ゴムを50重量%含有するものである（以下、原料ゴムBという）。1種又は2種以上のジエン系ゴム単独であってもよい。

ここで用いるジエン系ゴムは、例えば、ポリブタジエンゴム、ブタジエン-スチレン共重合体ゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム、イソプレン-スチレン共重合体ゴム、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体ゴム、およびこれらのカルボキシル酸性、エポキシ酸性等の酸性ゴムなどのジエン系合成ゴムである。

(b) カーボンブラック。

窒素吸着表面積(N_2SA)が95 ml/g以下のカーボンブラックを使用する。例えば、粒子径が比較的大きいHAF、FEP、GPFなどである。

また、 N_2SA が70 ml/g以上のカーボンブラックを使用する。例えば、粒子径が比較的小さいHAF、ISAF、SAFなどである。

(c) アクリル酸金属塩。

例えば、アルミニウム塩又は亜鉛塩である。

このような金属塩、すなわちアクリル酸アルミニウム、アクリル酸亜鉛であることが好ましい。

(d) 天然ゴムはゴム分子に分枝があることや分子量大きいためダイスウエルは非常に大きい。原料ゴムが天然ゴムを50重量%以上含む場合(原料ゴムA)、 N_2SA が95 ml/g以下のカーボンブラックの添加と共にダイスウエルは小さくなるが、このカーボンブラックが原料ゴムA 100重量部に対し、50重量部を越えると加硫ゴムの引張応力が大きくなるためトレッドとしては耐チッピング性の低下やブロック欠けが生じ易くなる等の問題が生じる以外に、アクリル酸金属塩を併用してもダイスウエルを小さくする効果が少ないことと硬度が著しく上昇する副作用が起き、トレッドゴムとして好ましくない。また、このカーボンブラックの配合量が原料ゴムA 100重量部に対し25重量部未満では、タイヤトレッドとして充分な耐摩耗性や耐カット性が得られない。したがって、原料ゴムA 100重量部に対し、 N_2SA が95 ml/g以下のカーボンブラックを

25~50重量部、好ましくは35~45重量部添加する。

また、原料ゴムがジエン系ゴムを50重量%以上含む場合(原料ゴムB)、 N_2SA が70 ml/g以上のカーボンブラックの添加と共にダイスウエルは小さくなる。しかし、このカーボンブラックが原料ゴムB 100重量部に対し200重量部を越えるとダイスウエルが負の値になることも起こり、押出後の伸長が生ずるようになり好ましくない。一方、このカーボンブラックが原料ゴムB 100重量部に対し50重量部未満の場合や N_2SA が70 ml/g未満の場合、トレッドとして充分な補強効果が生じない。したがって、原料ゴムB 100重量部に対し、 N_2SA が70 ml/g以上のカーボンブラックを50~200重量部、好ましくは60~100重量部添加する。

さらに、アクリル酸金属塩の添加量は、原料ゴムA又は原料ゴムBの100重量部に対し0.5~5重量部である。アクリル酸金属塩が0.5重量部未満ではダイスウエル低減効果が明らかで

なく、5重量部超ではそれ以上のダイスウエル低減効果は小さくかつ硬度上昇等の問題が生じてくる。

(e) 上述した原料ゴム、カーボンブラック、アクリル酸金属塩以外に、ポリイソブチレン等の非ジエン系ゴム、プロセス油、老化防止剤、イオウ、加硫助剤、シリカ、クレー等が加えられるが、ダイスウエルに関しては原料ゴムとカーボンブラックの影響が最も大きい。

なお、参考までにアクリル酸金属塩をゴムに添加することは公知であり、例えば、「日本ゴム協会誌」1982年55巻の第431頁~第438頁に、および1988年6月号「ラバーダイジェスト」第10頁~第25頁にアクリル酸金属塩の添加によるネオプレンゴム等の補強効果が報告されているが、この場合、いずれもカーボンブラックは添加しないものであり、かつダイスウエル低減効果についても言及されていない。さらに、特開昭52-78945号公報にもアクリル酸金属塩をゴムに添加することが記載されているが、この場

合、アクリル酸金属塩を15パーツ以上の多量配合するものであり、かつ過酸化化物加硫の行うものであって、本発明のゴム組成物のようにタイヤトレッドに用いるものではない。最近の例としては、天然ゴムにカーボンブラックやアクリル酸金属塩を配合することについて記載した特開昭63-241045号公報があるが、この場合のゴム組成物は低粘度で高弾性、高伸張、高耐久疲労性のビードフィラー用のもので後記の比較例11および12に相当し、ダイスウエルの改良効果が少なく、かつ原料ゴム組成とカーボンブラック量においても本発明のゴム組成物とは相違する。

以下に実施例および比較例を示す。

(実施例、比較例)

表1に示した配合内容(重量部)に従って、粉末イオウ、加硫促進剤、アクリル酸アルミニウム塩以外の原料ゴムと配合剤とを密閉型ミキサーにて混合した後、オープンロールで残りの配合剤をこれに加え、未加硫ゴム組成物を調製

した。つぎに、加硫後の物性（加硫物性）を測定するために、このゴム組成物を150℃にて20分間プレス加硫してゴムシートとし、JIS K6301に従い300%引張応力、破断強度およびJISA硬度を測定した。ダイスウエルは、ASTM D2230に準拠して、ダイ温度120℃にて押出し試験を行ない、22.5℃にて24時間放置後に押出物の断面積を測定し、下式により算出した。この結果を表1に示す。

$$\text{ダイスウエル} = \left(\frac{\text{押出物の断面積}}{\text{ダイの開口面積}} - 1 \right) \times 100\%$$

(本頁以下余白)

表 1

ゴ ム 組 成 物 名	標準例	実施例	実施例	実施例	比較例	標準例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
配合内容												
天然ゴム RSS #3						60	60	60	60	60	60	60
スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (注1)	110	110	110	110	110							
ポリブタジエンゴム (注2)	20	20	20	20	20	40	40	40	40	40	40	40
カーボンブラック SAP (注3)	90	90	90	90	90							
カーボンブラック HAF (注4)											75	75
カーボンブラック GPF (注5)						40	40	40	40	40		
酸化亜鉛	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤 GIC	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	4
マイクロクリスタリンワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
アロマ系プロセス油	10	10	10	10	10							
スピンドル系プロセス油						5	5	5	5	5	25	25
粉末イオウ	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
加硫促進剤 OBS	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1	1	1	1	1	1	1
アクリル酸アルミニウム塩		1	2	5	8		1	2	5	10		2
加硫物性												
300%引張応力 (kg/cm ²)	123	114	111	105	97	52	49	49	47	44	92	90
破断強度 (kg/cm ²)	181	175	183	187	163	192	186	202	180	152	168	170
JIS A 硬度	72	73	72	73	76	45	46	45	46	48	58	61
ダイスウエル (%)	13	7	5	1	2	70	45	39	31	28	37	31

(注1) 乳化成油系SBR、ゴム含量 72.73%、ゴム中のスチレン含有量23.5%、日本ゼオン製 Nipol 1712。
 (注2) 溶液重合BR、高システイブ、日本ゼオン製 Nipol BR1220。(注3) N₂SA=143ml/g、東海カーボン製 シースト9。
 (注4) N₂SA=93ml/g、東海カーボン製、シーストKH。(注5) N₂SA=27ml/g、東海カーボン製 シーストV。

№1のゴム組成物はキャップトレッド用のゴム組成物の例で、2種類のジエン系合成ゴムのブレンド物に、SAFカーボンブラックを90重量部添加したものである。№2～4のゴム組成物は、№1のゴム組成物にアクリル酸アルミニウムを添加したもので、大幅にダイスウエルが低下し、例えば№3は約62%も低減の効果があるが、5重量部を越えて添加してもダイスウエルはそれ以上低減せず、かつ加硫物性が低下することは№5にてわかる。

№6のゴム組成物は、サイドトレッド組成物の例で、天然ゴムとポリブタジエンゴムとのブレンド物に GPFカーボンブラックを40重量部添加したものである。№7～9のゴム組成物は本発明の実施例であり、ほとんど加硫ゴムの物性を低下させずに、36～56%ものダイスウエル低減効果があるが、№10のゴム組成物は硬度上昇と破断強度の低下が著しい割にはダイスウエルは№9のゴム組成物とあまり変わらない。№6のゴム組成物に比しカーボンブラックが50重量

部を越えて添加された例が№11であるが、これにアクリル酸アルミニウムを2重量部添加した№12のものはダイスウエルの低減が16%と小さく、かつ硬度上昇も大きい。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明によれば、ダイスウエルが小さく、断面形状と長さが均一なトレッド押出物を提供することができる。したがって、本発明のゴム組成物をキャップトレッドやサイドトレッドに使用することにより自動車用空気入りタイヤのユニフォームティを高めることが可能となる。

代理人 弁理士 小 川 信 一
弁理士 野 口 賢 照
弁理士 斎 下 和 彦